



REC'D 18 JAN 2005
WIPO
PCT

# BREVET D'INVENTION

## CERTIFICAT D'UTILITÉ - CERTIFICAT D'ADDITION

### COPIE OFFICIELLE

Le Directeur général de l'Institut national de la propriété industrielle certifie que le document ci-annexé est la copie certifiée conforme d'une demande de titre de propriété industrielle déposée à l'Institut.

Fait à Paris, le 05 NOV. 2004

Pour le Directeur général de l'Institut  
national de la propriété industrielle  
Le Chef du Département des brevets

Martine PLANCHE

**BEST AVAILABLE COPY**

#### DOCUMENT DE PRIORITÉ

PRÉSENTÉ OU TRANSMIS  
CONFORMÉMENT À LA  
RÈGLE 17.1.a) OU b)

INSTITUT  
NATIONAL DE  
LA PROPRIÉTÉ  
INDUSTRIELLE

SIEGE  
26 bis, rue de Saint-Petersbourg  
75800 PARIS cedex 08  
Téléphone : 33 (0)1 53 04 53 00  
Télécopie : 33 (0)1 53 04 45 23  
www.inpi.fr



INSTITUT  
NATIONAL DE  
LA PROPRIÉTÉ  
INDUSTRIELLE  
26 bis, rue de Saint Pétersbourg  
75800 Paris Cedex 08

Téléphone : 33 (1) 53 04 53 04 Télécopie : 33 (1) 42 94 86 54

PRÉFECTURE DE LA LOIRE  
DIRECTION DE LA RÉGLEMENTATION  
ET DES LIBERTÉS PUBLIQUES

14 OCT. 2003

1ER BUREAU

certif  
N° 11354\*03

## BREVET D'INVENTION

### CERTIFICAT D'UTILITÉ

Code de la propriété intellectuelle - Livre VI

### REQUÊTE EN DÉLIVRANCE

page 1/2



Cet imprimé est à remplir lisiblement à l'encre noire

DB 540 e 8 / 210502

REMISE DES PIÈCES		Réservé à l'INPI	
DATE			
LIEU		0312200	
N° D'ENREGISTREMENT NATIONAL ATTRIBUÉ PAR L'INPI			
DATE DE DÉPÔT ATTRIBUÉE PAR L'INPI		14 OCT. 2003	
Vos références pour ce dossier (facultatif) H80-B-11653FR			
Confirmation d'un dépôt par télécopie		<input type="checkbox"/> N° attribué par l'INPI à la télécopie	
2 NATURE DE LA DEMANDE		<input type="checkbox"/> Cochez l'une des 4 cases suivantes	
Demande de brevet		<input checked="" type="checkbox"/>	
Demande de certificat d'utilité		<input type="checkbox"/>	
Demande divisionnaire		<input type="checkbox"/>	
Demande de brevet initiale ou demande de certificat d'utilité initiale		N°	Date
		N°	Date
Transformation d'une demande de brevet européen Demande de brevet initiale		<input type="checkbox"/>	Date
		N°	Date
3 TITRE DE L'INVENTION (200 caractères ou espaces maximum)			
PROCEDE DE TRAITEMENT PAR SULFURATION DE PIECES EN ALLIAGE FERREUX			
4 DÉCLARATION DE PRIORITÉ OU REQUÊTE DU BÉNÉFICE DE LA DATE DE DÉPÔT D'UNE DEMANDE ANTÉRIEURE FRANÇAISE		<input type="checkbox"/> Pays ou organisation Date <input type="checkbox"/> N° <input type="checkbox"/> Pays ou organisation Date <input type="checkbox"/> N° <input type="checkbox"/> Pays ou organisation Date <input type="checkbox"/> N° <input type="checkbox"/> S'il y a d'autres priorités, cochez la case et utilisez l'imprimé «Suite»	
5 DEMANDEUR (Cochez l'une des 2 cases)		<input checked="" type="checkbox"/> Personne morale <input type="checkbox"/> Personne physique	
Nom ou dénomination sociale		CENTRE STEPHANOIS DE RECHERCHES MECANIQUES HYDROMECHANIQUE ET FROTTEMENT	
Prénoms			
Forme juridique		SOCIETE ANONYME	
N° SIREN		18 8 7 0 5 0 5 0 8	
Code APE-NAF		1 1 1	
Domicile ou siège	Rue	RUE BENOIT FOURNEYRON	
	Code postal et ville	14 2 1 6 0 ANDREZIEUX BOUTHEON	
	Pays	FRANCE	
Nationalité		FRANCAISE	
N° de téléphone (facultatif)		N° de télécopie (facultatif)	
Adresse électronique (facultatif)		<input type="checkbox"/> S'il y a plus d'un demandeur, cochez la case et utilisez l'imprimé «Suite»	
Remplir impérativement la 2 <sup>me</sup> page			

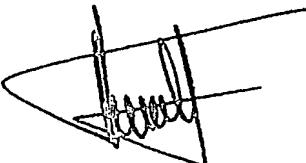
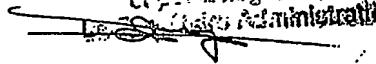
PRÉFECTURE DE LA LOIRE DIRECTION DE LA RÉGLEMENTATION ET DES LIBERTÉS PUBLIQUES	
14 OCT. 2003	
1ER BUREAU	

**BREVET D'INVENTION  
CERTIFICAT D'UTILITÉ**  
**REQUÊTE EN DÉLIVRANCE**  
page 2/2

BR2

REMISSÉ DES PIÈCES	
DATE	
LIEU	0312200
N° D'ENREGISTREMENT	
NATIONAL ATTRIBUÉ PAR L'INPI	

DB 540 W / 210502

<b>6 MANDATAIRE</b> (S'il y a lieu)	
Nom THIVILLIER	
Prénom Patrick	
Cabinet ou Société CABINET LAURENT & CHARRAS	
N° de pouvoir permanent et/ou de lien contractuel 92-1239	
Adresse	Rue 3 PLACE DE L'HOTEL DE VILLE - B.P. N° 203
	Code postal et ville 42100 SAINT ETIENNE CEDEX 1
	Pays FRANCE
N° de téléphone (facultatif) 04.77.49.57.75.	
N° de télécopie (facultatif) 04.77.41.50.02.....	
Adresse électronique (facultatif)	
<b>7 INVENTEUR (S)</b>	
Les inventeurs sont nécessairement des personnes physiques	
<input type="checkbox"/> Oui <input checked="" type="checkbox"/> Non : Dans ce cas remplir le formulaire de Désignation d'inventeur(s)	
<b>8 RAPPORT DE RECHERCHE</b>	
Etablissement immédiat ou établissement différé <input checked="" type="checkbox"/>	
Paiement échelonné de la redevance (en deux versements) <input type="checkbox"/> Uniquement pour les personnes physiques effectuant elles-mêmes leur propre dépôt <input type="checkbox"/> Oui <input type="checkbox"/> Non	
<b>9 RÉDUCTION DU TAUX DES REDEVANCES</b>	
Uniquement pour les personnes physiques <input type="checkbox"/> Requise pour la première fois pour cette invention (joindre un avis de non-imposition) <input type="checkbox"/> Obtenu antérieurement à ce dépôt pour cette invention (joindre une copie de la décision d'admission à l'assistance gratuite ou indiquer sa référence). AG <input type="checkbox"/>	
<b>10 SÉQUENCES DE NUCLEOTIDES ET/OU D'ACIDES AMINÉS</b>	
<input type="checkbox"/> Cochez la case si la description contient une liste de séquences	
Le support électronique de données est joint <input type="checkbox"/>	
La déclaration de conformité de la liste de séquences sur support papier avec le support électronique de données est jointe <input type="checkbox"/>	
Si vous avez utilisé l'imprimé «Suite», indiquez le nombre de pages jointes	
<b>11 SIGNATURE DU DEMANDEUR OU DU MANDATAIRE</b> (Nom et qualité du signataire)	
THIVILLIER Patrick CPI BREVETS N° 92-1239	
 <b>VISA DE LA PRÉFECTURE OU DE L'INPI</b>  <b>M. GOUYON</b>	

L'invention concerne un procédé de traitement des surfaces métalliques et plus généralement les surfaces des pièces en alliages ferreux dans le but d'améliorer leur propriété de résistance au grippage.

5 De tels traitements sont parfaitement connus par l'homme du métier et très utilisés dans la conception d'organes mécaniques, par exemple lorsque des pièces doivent frotter entre elles dans des conditions sévères de charge et de pression. Ces traitements peuvent également s'appliquer, ou être appliqués, aussi bien dans des cas de lubrification (à l'huile, à la 10 graisse, ...) que dans des cas d'absence de telle lubrification.

Différents procédés ont été proposés pour former à la surface des pièces en alliage ferreux, des composés aptes à améliorer les interactions avec l'environnement.

15 Parmi les différents procédés de traitement connus, on peut citer les procédés d'oxydation superficielle qui permettent d'améliorer la résistance à la corrosion. On connaît également les procédés de phosphatation d'outils qui, par la création d'une couche superficielle de phosphate de fer, 20 permettent d'améliorer, dans des proportions notables, les effets de la lubrification.

Enfin, on connaît des procédés de traitement de sulfuration.

25 L'invention concerne plus particulièrement ce dernier type de traitement.

La sulfuration des aciers et les effets sur la lubrification d'une couche superficielle de sulfure de fer sont parfaitement connus de l'homme du métier et ressortent, par exemple, de l'enseignement des brevets FR 1 406 530 et FR 2 823 227.

5

Selon l'enseignement du brevet FR 1 406 530, les pièces métalliques traitées sont immergées dans un bain de sel fondu ionisé. Cette sulfuration électrolytique en sels fondus peut constituer une menace pour l'environnement.

10

Selon l'enseignement de la demande de brevet FR 2 823 227, on dépose, sur la pièce à traiter, un revêtement de sulfure de fer ayant une épaisseur et un rapport Fe/S appropriés, le revêtement étant sélectionné parmi ceux dont la surface a une dimension fractale au moins égale à 2,6. 15 Là encore, ce procédé met en œuvre une sulfuration électrolytique qui peut entraîner des contraintes techniques limitant sa productivité. On observe par ailleurs que les sels utilisés sont des produits onéreux.

20

Une autre solution ressort de l'enseignement du brevet US 6 139 973 qui concerne un procédé permettant de déposer du sulfure de fer par électrolyse cathodique d'une solution aqueuse. Parmi les inconvénients, outre les limitations inhérentes au procédé électrolytique concernant la forme des pièces à traiter, il apparaît que la couche de FeS n'est pas obtenue par réaction chimique, mais déposée sur la surface de l'acier, ce qui pose de 25 réels problèmes d'adhérence.

Le problème que se propose de résoudre l'invention est d'avoir une toxicité réduite, d'une part, et de ne pas utiliser d'électrolyse, d'autre part,

de sorte que l'énergie nécessaire est limitée au maintien à une température déterminée de la solution aqueuse.

On observe également que l'absence de passage de courant permet de maîtriser, avec une grande précision et une grande reproductibilité, la 5 composition, l'épaisseur et la continuité des couches superficielles et permet de traiter également des pièces de formes complexes, y compris celles présentant des cavités (alésage, trous borgnes, engrenages, ...).

Pour résoudre un tel problème, il a été conçu et mis au point un 10 procédé de traitement par sulfuration de pièces en alliage ferreux, selon lequel on immerge les pièces dans un bain d'une solution aqueuse, sans passage d'un courant électrique, portée à une température comprise entre environ 100°C et 140°C et pendant une durée comprise entre 5 et 30 mn environ. Le bain de solution aqueuse présente des concentrations de soude 15 de thiosulfate de sodium et de sulfure de sodium.

La soude joue le rôle d'agent corrosif vis-à-vis des pièces en alliage ferreux et permet la libération d'ions  $Fe^{2+}$  et  $Fe^{3+}$  nécessaires à la 20 précipitation d'une couche de sulfure de fer sur les pièces. La composante soufrée du thiosulfate permet également la précipitation de cette couche de sulfure de fer. Enfin, le sulfure de fer est également un agent important dans le procédé de sulfuration.

Avantageusement, le pouvoir sulfurant du bain nécessite la présence 25 de soude à des concentrations comprises entre 400 et 1000 g/l, de thiosulfate de sodium à des concentrations comprises entre 30 et 300g/l et de sulfure de sodium à des concentrations comprises entre 60 et 120 g/l.

Avantageusement, la température de travail du bain est comprise entre environ 120°C et 140°C. Pour une question de simplification, il est possible de travailler au point d'ébullition qui dépend de la composition de la solution aqueuse.

5

La résistance au grippage résultant du procédé de traitement selon l'invention, est évaluée selon le test sur machine Faville Levally selon la norme ASTM-D-2170.

10

D'une manière parfaitement connue pour un homme du métier, ce test consiste à traiter une éprouvette cylindrique de diamètre 6,35 mm et de hauteur de 50 mm en acier 16NC6 cémentée trempée et rectifiée. L'éprouvette est serrée entre deux mors taillés en V à 90° sur lesquels on applique une charge croissant linéairement en fonction du temps. L'essai est arrêté lorsqu'il y a grippage ou fluage de l'éprouvette. Ce test est caractérisé par une grandeur appelée note Faville qui est l'intégrale de la charge appliquée par rapport au temps, cette note étant exprimée en daN.s. A cet égard, il est apparu que, lorsque l'éprouvette est traitée selon le procédé conforme à l'invention, la note Faville doit être supérieure à 12 000 daN.s. 15 et l'éprouvette doit avoir fluée et non grippée.

20

25 On renvoie ci-après aux exemples donnés à titre indicatif nullement limitatif, et qui montrent les résultats obtenus avec les caractéristiques du procédé selon l'invention, en comparaison des traitements selon l'état antérieur de la technique.

Exemple 1

Selon cet exemple, on compare la note Faville d'éprouvettes en acier 16NC6 cémentées trempées, dans le cas d'une éprouvette non traitée (1), d'une éprouvette phosphatée (2), d'une éprouvette oxydée (3), d'une éprouvette conforme au procédé de l'invention (4). On renvoie au tableau ci-dessous :

	1	2	3	4
	Eprouvette non traitée	Eprouvette phosphatée	Eprouvette oxydée	Eprouvette sulfurée
Note Faville daN.s	5000	5500	5300	15000
Arrêt de l'essai	--- grippage	grippage	grippage	Fluage

L'éprouvette traitée selon l'invention est trempée dans une solution aqueuse contenant, au montage du bain, 775 g/l de soude, 200g/l de thiosulfate de sodium et 90g/l de sulfure de sodium. Le traitement est réalisé à 130°C pendant 15 minutes.

Il ressort de ce test que les solutions 1, 2 et 3 ne confèrent à la pièce aucune propriété antigrippante alors que la solution 4, conforme à l'invention, est caractérisée par un effet antigrippant élevé étant donné que la note Faville est multipliée par 3.

Exemple 2 :

20

Dans cet exemple, on compare la note Faville d'éprouvettes en acier 16NC6 cémentées trempées, sulfurées par le procédé conforme à l'invention

(1) et par le procédé électrolytique, comme il ressort de l'enseignement du brevet FR 2.823.227. On renvoie au tableau ci-après :

	1	2
	Eprouvette sulfurée suivant l'invention	Eprouvette sulfurée conformément à FR 2.823.227
Note Faville daN.s	15000	11000
Arrêt de l'essai	fluage	Fluage

5

L'éprouvette conforme à l'invention est traitée dans une solution aqueuse contenant au montage du bain 775 g/l de soude, 200 g/l de thiosulfate de sodium et 90g/l de sulfure de sodium.

10

Le traitement a été réalisé à 130°C pendant 15 minutes.

Il ressort de ces tests que les solutions 1 et 2 ont des propriétés antigrippantes et que l'éprouvette sulfurée selon le procédé de l'invention (1) présente un comportement plus performant de 36 %.

15

Exemple 3 :

Dans cet exemple, toutes les éprouvettes sont traitées en solution aqueuse en faisant varier la température, les concentrations initiales en soude (NaOH), en thiosulfate de sodium (Na<sub>2</sub>S<sub>2</sub>O<sub>3</sub>), en sulfure de sodium (Na<sub>2</sub>S).

On renvoie au tableau ci-après.

Solution	1	2	3	4	5	6
Température (g/l)	130	130	130	80	130	130
NaOH (g/l)	775	775	1000	775	550	275
Na <sub>2</sub> S <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (g/l)	200	0	200	200	200	200
Na <sub>2</sub> S (g/l)	90	90	0	90	120	90
Note Faville daN.s	15000	5300	8300	6000	14000	8500
Arrêt de l'essai	fluage	grippage	grippage	grippage	fluage	grippage

5

Il ressort de ce tableau que :

- La solution 1 est conforme aux caractéristiques souhaitées compte tenu des conditions d'élaboration et de la note du test Faville.
- 10 - Les solutions 2 et 3 ne sont pas conformes, en considérant leurs concentrations initiales en thiosulfate de sodium et en sulfure de sodium. Ces deux exemples illustrent l'effet synergique des thiosulfates et sulfures pour le traitement d'acières.
- La solution 4, qui est similaire à la solution 1 en ce qui concerne la composition de la solution aqueuse, n'est pas conforme du fait de la température de traitement qui est trop basse pour que les réactions sur l'éprouvette puissent avoir lieu de façon efficace et apporter une résistance au grippage.

15

- La solution 5 donne un résultat conforme en terme antigrippage, malgré une composition du bain différente de celle de la solution 1.
- La solution 6 ne conduit pas à une réponse en antigrippage satisfaisante compte tenu d'une concentration trop faible en soude.

5

Selon les caractéristiques de l'invention, on observe que les pièces, traitées selon le procédé revendiqué, présentent de l'oxygène dans les différentes couches.

Les avantages ressortent bien de la description, en particulier on 10 souligne et on rappelle :

- le respect de l'environnement ;
- la maîtrise avec une grande précision et une grande reproductibilité, de la composition, de l'épaisseur et de la continuité des couches superficielles ;
- 15 - l'absence de passage du courant permettant, notamment, de traiter des pièces de formes complexes y compris celles présentant des cavités.

## REVENDEICATIONS

-1- Procédé de traitement par sulfuration de pièces en alliage ferreux,

5      caractérisé en ce que l'on immerge les pièces dans un bain d'une solution aqueuse, sans passage d'un courant électrique, avec des concentrations de soude, de thiosulfate de sodium et de sulfure de sodium, ladite solution étant portée à une température comprise entre environ 100°C et 140°C et pendant une durée comprise entre 5 et 30 minutes environ.

10

-2- Procédé selon la revendication 1, caractérisé en ce que les concentrations de soude sont comprises entre 400 et 1000 g/l environ, celles de thiosulfate de sodium entre 30 et 300 g/l environ et celles de sulfure de sodium entre 60 et 120 g/l environ.

15

-3- Procédé selon la revendication 1, caractérisé en ce que la température de travail du bain est comprise entre environ 120°C et 140°C et est de préférence de 130°C environ.

20

-4- Procédé selon la revendication 1, caractérisé en ce que la durée d'immersion est de préférence de 15 mm environ.

-5- Pièces traitées selon le procédé selon l'une quelconque des revendications 1 à 4.

25

PRÉFECTURE DE LA LOIRE DIRECTION DE LA RÉGLEMENTATION ET DES LIBERTÉS PUBLIQUES	
14 OCT. 2003	
1ER BUREAU	

DÉPARTEMENT DES BREVETS

26 bis, rue de Saint Pétersbourg  
75800 Paris Cedex 08  
Téléphone : 33 (1) 53 04 53 04 Télécopie : 33 (1) 42 94 86 54

**BREVET D'INVENTION**

**CERTIFICAT D'UTILITÉ**

Code de la propriété intellectuelle - Livre VI

  
N° 11235\*03

**DÉSIGNATION D'INVENTEUR(S)** Page N° 1.../1...

**INV**

(À fournir dans le cas où les demandeurs et  
les inventeurs ne sont pas les mêmes personnes)

Cet imprimé est à remplir lisiblement à l'encre noire

DB 113 @ W / 270601

Vos références pour ce dossier (facultatif)	H80-B-11653FR
N° D'ENREGISTREMENT NATIONAL	03129200
TITRE DE L'INVENTION (200 caractères ou espaces maximum)	
PROCEDE DE TRAITEMENT PAR SULFURATION DE PIECES EN ALLIAGE FERREUX	

**LE(S) DEMANDEUR(S) :**

THIVILLIER Patrick (CPI BREVETS N° 92-1239) agissant en qualité de mandataire et au nom de CENTRE STEPHANOIS DE RECHERCHES MECANIQUES HYDROMECHANIQUE ET FROTTEMENT, RUE BENOIT FOURNEYRON, 42160 ANDREZIEUX BOUTHEON FRANCE

**DESIGNE(NT) EN TANT QU'INVENTEUR(S) :**

<b>1</b>	Nom		MAURIN -PERRIER
	Prénoms		Philippe
Adresse	Rue		17 Rue Antoine Dupuy
	Code postal et ville		14 216 810 SAINT MARCELLIN EN FOREZ
Société d'appartenance (facultatif)			
<b>2</b>	Nom		HEAU
	Prénoms		Christophe
Adresse	Rue		22 rue Voltaire
	Code postal et ville		14 211 010 SAINT-ETIENNE
Société d'appartenance (facultatif)			
<b>3</b>	Nom		
	Prénoms		
Adresse	Rue		
	Code postal et ville		14 211 010
Société d'appartenance (facultatif)			

S'il y a plus de trois inventeurs, utilisez plusieurs formulaires. Indiquez en haut à droite le N° de la page suivie du nombre de pages.

**DATE ET SIGNATURE(S)**

**DU (DES) DEMANDEUR(S)**

**OU DU MANDATAIRE**

(Nom et qualité du signataire)

LE 14 Octobre 2003

THIVILLIER Patrick

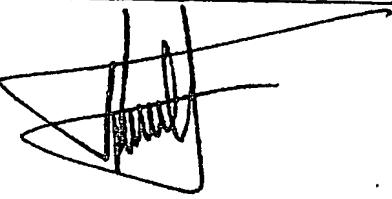
CPI BREVETS N° 92-1239

CABINET LAURENT ET CHARRAS

3, Place Hôtel de Ville - B.P. 203  
42005 SAINT-ETIENNE Cedex 1

Tél. 04 77 49 57 75

Fax 04 77 41 50 02



**This Page is Inserted by IFW Indexing and Scanning  
Operations and is not part of the Official Record**

**BEST AVAILABLE IMAGES**

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

- BLACK BORDERS**
- IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES**
- FADED TEXT OR DRAWING**
- BLURRED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING**
- SKEWED/SLANTED IMAGES**
- COLOR OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS**
- GRAY SCALE DOCUMENTS**
- LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT**
- REFERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY**
- OTHER:** \_\_\_\_\_

**IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.**

As rescanning these documents will not correct the image problems checked, please do not report these problems to the IFW Image Problem Mailbox.